

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-64207

(43)公開日 平成8年(1996)3月8日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/58				
C 0 1 B 31/02	1 0 1	Z		
H 0 1 M 4/02		D		
10/40		Z		

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 10 頁)

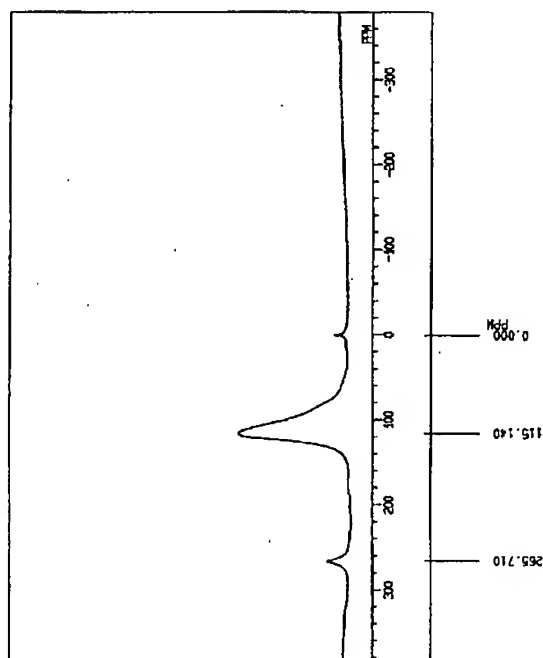
(21)出願番号	特願平6-219637	(71)出願人	000001100 呉羽化学工業株式会社 東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号
(22)出願日	平成6年(1994)8月23日	(72)発明者	園部 直弘 福島県いわき市錦町原田160-1
		(72)発明者	石川 実 福島県いわき市錦町堰下55-1
		(72)発明者	岩崎 隆夫 福島県いわき市金山町朝日台119
		(74)代理人	弁理士 猿渡 章雄 (外1名)

(54)【発明の名称】 二次電池電極用炭素質材料およびその製造法

(57)【要約】

【目的】 高エネルギー密度の非水溶媒系二次電池を可能とする二次電池電極用炭素質材料を提供する。

【構成】 炭素質材料であって、該炭素質材料に電気化学的にリチウムをドーブし、⁷Li-NMR分析を行ったとき、基準物質LiClの共鳴線に対して低磁場側に80~200ppmシフトした主共鳴ピークが観測される炭素質材料。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素質材料であって、該炭素質材料に電気化学的にリチウムをドーブし、⁷Li-NMR分析を行ったとき、基準物質LiClの共鳴線に対して低磁場側に80～200ppmシフトした主共鳴ピークが観測されることを特徴とする非水溶媒系二次電池電極用炭素質材料。

【請求項2】 水素、炭素の原子比(H/C)が0.10以下であることを特徴とする請求項1記載の炭素質材料。

【請求項3】 石油系又は石炭系のタール若しくはピッチに対し、架橋処理を施した後、10kPa以下の減圧下で900～1500℃で炭素化することを特徴とする請求項1記載の炭素質材料の製造方法。

【請求項4】 椰子殻を10kPa以下の減圧下で900～1500℃で炭素化することを特徴とする請求項1記載の炭素質材料の製造方法。

【請求項5】 請求項1記載の炭素質材料からなる負極を有する非水溶媒系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、二次電池電極用炭素質材料に関するものであり、更に詳しくは高エネルギー密度非水溶媒系二次電池の電極材料として好適な炭素質材料及びその製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】VTRや小型通信機器等の小型軽量化に伴い、それらの電源として高エネルギー密度の二次電池の要求が高まり、非水溶媒系リチウム二次電池が提案されている(例えば、特開昭57-208079号公報、特開昭62-90863号公報、特開昭62-122066号公報、特開平2-66856号公報参照)。これらは負極にリチウム金属を用いる代わりに、リチウムを炭素へドーブして使用することにより、デンドライトの発生に伴う内部ショートの危険性を解消し、充放電サイクル特性、貯蔵安定性等を改良したものである。

【0003】ところで、高エネルギー密度の電池を作成するためには、負極を構成する材料が多くのリチウムをドーブ・脱ドーブできることが重要である。

【0004】上記公知技術においては、非水溶媒系リチウム二次電池の負極用炭素質材料として黒鉛、あるいは有機材料を炭素化して得られる炭素質材料を用いる。

【0005】黒鉛は、リチウムをドーブすることにより黒鉛層間化合物を形成するが、c軸方向の結晶子が大きいほどドーブ・脱ドーブにより結晶子に繰り返し生じる歪みが大きく、結晶の破壊が起き易い。そのためc軸方向の結晶子の大きな黒鉛構造の発達した炭素質材料を用いて構成した二次電池は、充放電の繰り返し性能が劣る。また、黒鉛を負極材として用いて電解液の分壊を避けるためには、電解液として炭酸エチレン系のものを使

用する必要がある。炭酸エチレンは、融点が高いため、低温特性が悪い。さらに、黒鉛層間へのリチウムのドーブ、脱ドーブ反応は、黒鉛のエッジ面より進行するが、a軸方向の結晶子の大きな黒鉛ではエッジ面が少ないためドーブ、脱ドーブ反応が遅い。そのため、このような炭素質材料を使用した電池においては、急速な充放電を行おうとするとドーブ容量や脱ドーブ容量が急激に減少したり、過電圧が高くなり電解液の分解が起り易いという問題もある。

10 【0006】また、フェノール樹脂を800℃前後で熱処理して得られるポリアセン(PAS)や、メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)を800℃前後で熱処理して得られる低温処理炭は、700～1000mAh/gもの高いドーブ容量を有するが、脱ドーブ容量が500～600mAh/g程度であることが報告されており、ドーブ容量と脱ドーブ容量の差が200mAh/g以上もあり、負極炭素にドーブされたりリチウムが完全には脱ドーブされず、多量のリチウムが負極炭素中に残り、活物質であるリチウムが無駄に消費されるという問題がある(例えば、SEVENTH INTERNATIONAL MEETING ON LITHIUM BATTERIES, Boston, Massachusetts, USA, May 15-20, 1994, EXTENDED ABSTRACTS AND PROGRAM, 212ページ 参照)。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、大きな充放電容量を有し、活物質利用率が高く、充放電サイクル特性の優れた非水溶媒系二次電池を可能とする二次電池電極用炭素質材料を提供することを目的とする。具体的には、リチウム等の活物質のドーブ・脱ドーブ容量が大きく、脱ドーブされずに炭素質材料中に残る活物質(不可逆容量)が少なく、充放電の繰り返しによる構造破壊や電解液の分解を起さない炭素質材料を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等らは、炭素質材料の微細構造を適切に制御することにより、炭素質材料に大量のリチウムを吸蔵することを可能にし、その結果、大きな充放電容量を有し、急速充放電による容量低下が小さく、充放電サイクル特性に優れ、不可逆容量の小さい(活物質利用率の大きい)非水溶媒系二次電池を可能とする炭素質材料が得られることを見出した。

【0009】すなわち、本発明の非水溶媒系二次電池電極用炭素質材料は、該炭素質材料に電気化学的にリチウムをドーブし、⁷Li-NMR分析を行ったとき、基準物質LiClの共鳴線に対して低磁場側に80～200ppmシフトした主共鳴ピークが観測されることを特徴とする炭素質材料である。

50 【0010】本明細書では、基準物質LiClの共鳴線

からの共鳴ピークの低磁場側へのシフトを、以後「ナイトシフト」と呼ぶことにする。

【0011】上記のような特性を有する炭素質材料は、例えば、石油系又は石炭系のタール若しくはピッチに対し、架橋処理を施した後、10kPa（0.1気圧）以下の減圧下で900～1500℃で炭素化することによって製造することができる。

【0012】

【作用】本発明の炭素質材料は、増大したドーブ・脱ドーブ容量（電気容量として約500～650mAh/g。後述実施例参照）を示す。これは、本発明の微細組織を適切に制御した炭素質材料によれば、これまで報告されていたリチウム黒鉛層間化合物LiC₆の生成を伴う吸蔵機構（最大372mAh/g、ナイトシフト約44ppm以下に相当）ならびに金属リチウムの析出（ナイトシフト約265ppmに相当）とは別の、ナイトシフト80～200ppmに相当する吸蔵機構が支配的なものとして、許容されていることに起因すると解される。

【0013】

【発明の具体的説明】上述したように、本発明の炭素質材料は、該炭素質材料に電気化学的にリチウムをドーブし、⁷Li-NMR分析を行ったとき、基準物質LiClの共鳴線に対して低磁場側に80～200ppmシフトした（すなわちナイトシフトが80～200ppmである）主共鳴ピークが観測されることを特徴とする。

【0014】本発明の炭素質材料にリチウムをドーブした場合、リチウムのドーブ量の増大に伴って炭素質材料中にドーブされたリチウム由来のナイトシフトが大きくなり、ついには80ppmを越えたナイトシフトを示す。更にリチウムのドーブ量を増大すると、ナイトシフトが80～200ppmの間のピークの他にナイトシフトが約265ppmのところに金属リチウムに由来するピークが現れる。これは炭素質材料の表面に金属リチウムが析出したことを示す（例えば後述の実施例1で得られる炭素質材料にリチウムをドーブしたもののNMRスペクトルである図1参照）。

【0015】「主共鳴ピーク」とは低磁場側0ppm～200ppmの範囲の共鳴ピークのうちピーク面積が最大のピークをいう。

【0016】また、「基準物質LiClの共鳴線に対し低磁場側に80～200ppmシフトした主共鳴ピークが観測される」とは、リチウムのドーブ量が少ない場合は主共鳴ピークのナイトシフトが80ppm以下であっても、リチウムのドーブ量を（例えば、金属リチウムが析出するまで）増大することによって主共鳴ピークのナイトシフトが80～200ppmの範囲となるものを含むものである。

【0017】一方、天然黒鉛に、ナイトシフトが約265ppmのピーク（金属リチウム由来のピーク）が現れ

るまでリチウムをドーブしても、天然黒鉛内にドーブされたリチウム由来のピークのナイトシフトは約44ppmを越えることはない（後述の比較例9の天然黒鉛にリチウムをドーブしたもののNMRスペクトルである図3参照）。

【0018】黒鉛にドーブされたリチウムは黒鉛の層間にいわゆる黒鉛層間化合物を形成し吸蔵されているといわれており、ドーブされるリチウムの最大量はLiC₆に相当する量（372mAh/g）とされている。

【0019】天然黒鉛の場合のナイトシフトが約44ppmを越えることがないのはこのことを支持するものと思われる。

【0020】本発明の炭素質材料が80ppmを越えたナイトシフトを示すことは、本発明の炭素質材料は、黒鉛層間化合物以外の形態でも炭素質材料中にリチウムを吸蔵できる構造を有していることを意味するものである。

【0021】主共鳴ピークは炭素質材料中の主なりチウムの吸蔵状態を反映したものである。

【0022】本発明の炭素質材料は、黒鉛に比べて多量にリチウムを吸蔵することが出来、且つ、リチウムドーブ時の電極電位が比較的金属リチウムの電位に近い状態であるという特徴を有する。この様な炭素質材料を負極材料として用いたリチウム二次電池では、大きな充放電容量を有し、高い放電電位が得られるという利点がある。更に、電解液に炭酸エチレンにより融点の低い炭酸プロピレンを使用しても充放電時に電解液が分解することがないという特性もある。

【0023】炭素化度の低い炭素材料、すなわち有機質物質を低温（例えば500～800℃）で炭素化して得た炭素質材料では、ナイトシフトが約12ppmの位置に主共鳴ピークが観察される場合がある（後述の比較例4で得られる炭素質材料にリチウムをドーブしたもののNMRスペクトルである図2参照）。このような炭素質材料を負極材料として用いた二次電池においては、負極炭素にドーブされたリチウムが完全には脱ドーブされず、多量のリチウムが負極炭素中に残り、活物質であるリチウムが無駄に消費されるという問題がある。

【0024】また、主共鳴ピークのナイトシフトが80ppm未満の炭素質材料は、上述の炭素化度の低い炭素材料を除いては一般に活物質のドーブ容量が小さく好ましくない。本発明の炭素質材料は好ましくは90ppm以上、更に好ましくは95ppm以上に主共鳴ピークのナイトシフトが観測されることである。

【0025】本発明の炭素質材料は、更に元素分析より求めた水素、炭素の原子比（H/C）が0.10以下であることがより好ましい。

【0026】炭素質材料を構成する水素と炭素の原子比H/Cは、炭素質材料の炭素化の度合いを表わす指標として用いることができ、H/Cが小さいほど炭素化が進

んでいることを意味する。

【0027】 H/C が0.10を越えるような炭素質材料は、炭素化が不十分であり好ましくない。このような低炭素化度の炭素質材料を用いて負極を構成した二次電池では、活物質のドープ容量と脱ドープ容量の差として求められる不可逆容量が大きくなり、活物質が無駄に消費される。 H/C は、好ましくは0.08以下、更に好ましくは0.06以下である。

【0028】本発明の炭素質材料は、例えば以下の方法により製造することができる。

【0029】すなわち、石油系または石炭系のタール若しくはピッチに架橋処理を施した炭素前駆体を調製したのち、10kPa以下の減圧下で900～1500℃で炭素化する方法である。

【0030】タール又はピッチに対する架橋処理は、架橋処理を行ったタール又はピッチを炭素化して得られる炭素質材料を難黒鉛化性にするを目的とするものである。

【0031】タール又はピッチとしては、エチレン製造時に副生する石油系のタールおよびピッチ、石炭乾留時に生成するコールタール、コールタルの低沸点成分を蒸留除去した重質成分やピッチ、石炭の液化により得られるタール及びピッチのような石油系又は石炭系のタール若しくはピッチが使用できる。また、これらのタール及びピッチの2種以上を混合して使用してもよい。

【0032】架橋処理の方法としては架橋剤を使用する方法、空気などの酸化剤で処理する方法等がある。

【0033】架橋剤を用いる場合は、石油系又は石炭系タール若しくはピッチに対し、架橋剤を加えて加熱混合し架橋反応を進め炭素前駆体を得る。

【0034】架橋剤としては、ラジカル反応により架橋反応が進行するジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ジアリルフタレート、エチレングリコールジメタクリレート、N、N-メチレンビスアクリルアミド等の多官能ビニルモノマーなどが使用できる。多官能ビニルモノマーによる架橋反応は、ラジカル開始剤を添加することにより反応が開始する。ラジカル開始剤には、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、過酸化ベンゾイル(BPO)、過酸化ラウロイル、クメンヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、t-ブチルヒドロペルオキシド、過酸化水素などが使用できる。

【0035】また、空気などの酸化剤で処理して架橋反応を進める場合は、以下のような方法で炭素前駆体を得ることが好ましい。

【0036】すなわち石油系又は石炭系のピッチに対し、添加剤として沸点200℃以上の2乃至3環の芳香族化合物又はその混合物を加えて加熱混合した後、成形しピッチ成形体を得る。次にピッチに対し低溶解度を有しかつ添加剤に対して高溶解度を有する溶剤で、ピッチ成形体から添加剤を抽出除去し、多孔性ピッチとした

後、酸化剤を用いて酸化し、炭素前駆体を得る。

【0037】上記した芳香族添加剤の目的は、成形後のピッチ成形体から該添加剤を抽出除去して成形体を多孔質とし、酸化による架橋処理を容易にし、また炭素化後に得られる炭素質材料を多孔質にすることにある。このような添加剤は、例えばナフタレン、メチルナフタレン、フェニルナフタレン、ベンジルナフタレン、メチルアントラセン、フェナンスレン、ピフェニル等の1種又は2種以上の混合物から選択される。ピッチに対する添加量は、ピッチ100重量部に対し30～70重量部の範囲が好ましい。

【0038】ピッチと添加剤の混合は、均一な混合を達成するため、加熱し溶融状態で行う。ピッチと添加剤の混合物は、添加剤を混合物から容易に抽出できるようにするため、粒径1mm以下の粒子に成形することが好ましい。成形は溶融状態で行ってもよく、また混合物を冷却後粉砕する等の方法によってもよい。

【0039】ピッチと添加剤の混合物から添加剤を抽出除去するための溶剤としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、ナフサ、ケロシン等の脂肪族炭化水素主体の混合物、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等の脂肪族アルコール類が好適である。

【0040】このような溶剤でピッチと添加剤の混合物成形体から添加剤を抽出することによって、成形体の形状を維持したまま添加剤を成形体から除去することができる。この際に成形体中に添加剤の抜け穴が形成され、均一な多孔性を有するピッチ成形体得られるものと推定される。

【0041】このようにして得られた多孔性ピッチを架橋するため、次に酸化剤を用いて、好ましくは50℃～400℃の温度で酸化する。酸化剤としては、 O_2 、 O_3 、 NO_2 、これらを空気、窒素等で希釈した混合ガス、又は空気等の酸化性気体、あるいは硫酸、硝酸、過酸化水素水等の酸化性液体を用いることができる。

【0042】酸化剤として空気又は空気と他のガス例えば燃焼ガス等との混合ガスのような酸素を含むガスを用いて、120℃～300℃で酸化して架橋処理を行うことが簡便であり、経済的にも有利である。この場合、ピッチの軟化点が低いと、酸化時にピッチが溶融して酸化が困難となるので、使用するピッチは軟化点が150℃以上であることが好ましい。

【0043】上述のようにして架橋処理を施した炭素前駆体を、10kPa以下の減圧下900℃～1500℃で炭素化することにより、本発明の炭素質材料が得られる。

【0044】また、本発明の炭素質材料は、椰子殻等の植物繊維を10kPa以下の減圧下900℃～1500℃で炭素化することによっても得ることができる。

【0045】この場合、椰子殻等に含まれる無機物質を

塩酸等の酸で処理して除去した後炭素化することが好ましい。椰子殻を低温で焼成した椰子殻炭（椰子殻チャー）は好ましい原料である。

【0046】炭素化は被炭素化物の酸化を防止するため、減圧度が低い場合は酸素等の酸化性ガスが存在しない、窒素、アルゴン等の不活性ガスのみが許容される減圧下雰囲気の下で行うことが好ましい。減圧下での圧力が10kPaを越える場合、あるいは炭素下温度が900℃未満又は1500℃を越える場合には、得られる炭素質材料にリチウムをドーピングして⁷Li-NMR分析を行った際に、ナイトシフトが80～200ppmを示す炭素質材料が得られない。圧力は、好ましくは1kPa以下、更に好ましくは0.1kPa以下、炭素化温度は好ましくは950℃～1450℃、更に好ましくは1000℃～1400℃である。

【0047】本発明の方法においては、炭素化時の減圧は全炭素化工程を通して行ってもよいが、800～1500℃の温度域が減圧下で行われれば十分である。

【0048】本発明の炭素質材料を用いて非水溶媒系二次電池の電極を構成する場合には、炭素質材料を、必要に応じて平均粒径約5～100μmの微粒子とした後、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン等の非水溶媒に対して安定な結合剤により、例えば、円形あるいは矩形の金属板等からなる導電性の集電材に接着して厚さが例えば10～200μmの層を形成する等の方法により電極を製造する。結合剤の好ましい添加量は、炭素質材料に対して1～20重量%である。結合剤の添加量が多すぎると、得られる電極の電気抵抗が大きくなり電池の内部抵抗が大きくなり電池特性を低下させるので好ましくない。また結合剤の添加量が少なすぎると、炭素質材料粒子相互及び集電材との結合が不十分となり好ましくない。なお、上記は、比較的小容量の二次電池についての値であるが、より大容量の二次電池の形成のためには、上記炭素質微粒子と結合剤の混合物をプレス成形等の方法により、より大なる厚さの成形体を製造し、これを集電材と電気的に接続する等の方法も可能である。

【0049】本発明の炭素質材料は、その良好なドーピング特性を利用して、非水溶媒系二次電池の正極材料として用いることも可能であるが、上述したように、非水溶媒系二次電池の負極、特にリチウム二次電池の負極活性物質としてのリチウムのドーピング用負極、の構成に用いることが好ましい。

【0050】この場合、正極材料としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 等の複合金属カルコゲン化合物が好ましく、適当なバインダーと電極に導電性を付与するための炭素材料とともに成形して、導電性の集電材上に層形成される。

【0051】これら正極及び負極との組合せで用いられる非水溶媒系電解液は、一般に非水溶媒に電解質を溶解

することにより形成される。非水溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、スルホラン、1,3-ジオキソラン等の有機溶媒の一種または二種以上を組合せて用いることが出来る。また電解質としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 等が用いられる。

【0052】二次電池は、一般に上記のようにして形成した正極層と負極層とを、必要に応じて不織布、その他の多孔質材料等からなる透液性セパレータを介して、対向させ電解液中に浸漬することにより形成される。

【0053】なお、本明細書に記載する水素/炭素(H/C)の原子比の測定、⁷Li-NMR分析及びピッチの軟化点の測定は以下のようにして行った。

【0054】「水素/炭素(H/C)の原子比の測定」：CHNアナライザーによる元素分析により得られる試料中の水素及び炭素の重量割合から、水素/炭素の原子数の比として求めた。

【0055】「⁷Li-NMR分析」：下記のようにして製造した炭素電極（正極）及びリチウム負極を用い、電解液として、ジエチルカーボネートとエチレンカーボネートを容量比で1：1で混合した混合溶媒に1モル/リットルの割合で LiPF_6 を加えたものを使用し、ポリプロピレン製微細孔膜をセパレータとして非水溶媒系リチウム二次電池を構成し、電流密度0.2mA/cm²の定電流で電圧が600mAh/g（炭素質物質）に達するまで通電し、炭素質材料にリチウムをドーピングした。

【0056】ドーピング終了後、2時間休止したのち、アルゴン雰囲気下で炭素電極を取り出し、電解液を拭き取った炭素電極（正極）を全てNMR測定用サンプル管に充填した。NMR分析は、日本電子（株）製JNM-EX270によりMAS-⁷Li-NMRの測定を行った。測定にあたっては、 LiCl を基準物質として測定し、これを0ppmに設定した。

【0057】「炭素電極（正極）及びリチウム負極の製造」炭素質材料粉末90重量部、ポリフッ化ビニリデン10重量部に、N-メチル-2-ピロリドンを加えてペースト状とし、銅箔上に均一に塗布し、乾燥した後、銅箔より剥離させ直径21mmの円板状に打ち抜き、約500MPaの圧力でプレスして正極とした。なお正極中の炭素質材料の量は約40mgになるように調整した。負極には、厚さ1mmの金属リチウム薄板を直径21mmの円板状に打ち抜いたものを用いた。

【0058】「軟化点」：島津製作所製高化式フローテスターを用い、250mm以下に粉碎された試料1gを

直径1mmのノズルを底部に有する断面積 1 cm^2 のシリンドラに充填し、 9.8 N/cm^2 (10 kg/cm^2)の加重を加えながら 6°C/min の速度で昇温する。温度の上昇に伴い粉体粒子が軟化し充填率が向上し、試料粉体の体積は減少するが、ある温度以上では体積の減少は停止する。さらに昇温を続けるとシリンドラ下部のノズルより試料が溶融して流出する。この時の試料粉体の体積減少が停止する温度をその試料の軟化点と定義する。なお軟化点の高い試料においてはノズルからの試料の流出は起らない場合もある。

【0059】

【実施例】以下、実施例および比較例により、本発明を更に詳細に説明する。

【0060】(実施例1)軟化点 210°C 、キノリン不溶分1重量%、 H/C 原子比0.63の石油系ピッチ68kgと、ナフタレン32kgとを、攪拌翼のついた内容積300リットルの耐圧容器に仕込み、 190°C で加熱溶融混合を行った後、 $80\sim 90^\circ\text{C}$ に冷却して押し出し、径約 $500\mu\text{m}$ の紐状成形体を得た。次いで、この紐状成形体を直径と長さの比が約1.5になるように破

砕し、得られた破砕物を 93°C に加熱した0.53重量%のポリビニルアルコール(ケン化度88%)水溶液中に投入し、攪拌分散し、冷却して球状ピッチ成形体を得た。大部分の水を濾過により除いた後、球状ピッチ成形体の約6倍量の重量のn-ヘキサンでピッチ成形体中のナフタレンを抽出除去した。

【0061】この様にして得た多孔性球状ピッチ多孔体を、加熱空気を通じながら、 260°C で1時間保持して酸化処理を行い、熱に対して不融性の多孔性ピッチを得た。得られた熱に対し不融性の多孔性ピッチ成形体を、

【0062】(実施例2)炭素化における減圧下での圧力を 4 kPa とする以外は実施例1と同様にして炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の特性を後記表1に示す。

【0063】(実施例3)炭素化温度を 1100°C とする以外は実施例1と同様にして炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の特性を後記表1に示す。

【0064】(実施例4)軟化点 45°C 、 H/C 原子比0.63の石油系タール200gを、500mlのセバラブルフラスコに入れ窒素気流下 120°C で溶融攪拌しながら、これに、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)1gをジビニルベンゼン(DVB)(純度57.2%)70gに溶融した混合物を添加し、5時間反応させ架橋ピッチを得た。このようにして得られた

架橋ピッチを室温まで放冷したのち、粉碎し平均粒子径が約 $20\mu\text{m}$ の炭素前駆体微粒子とした。

【0065】つぎに、この炭素前駆体微粒子を $1.3\times 10^{-5}\text{ kPa}$ の減圧下 1200°C で1時間炭素化し炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の特性を後記表1に示す。

【0066】(実施例5)300mlの三角フラスコに、平均粒径1mm以下に粉碎した椰子殻炭(クラレケミカル(株);ヤシボン1号)30gと、35%塩酸100gを入れ、 50°C で1時間振とうしたのち、濾過し、さらに濾過残分をイオン交換水にて十分に水洗し 120°C で2時間乾燥し脱炭を得た。このようにして得られた脱炭を粉碎し、平均粒子径が約 $20\mu\text{m}$ の炭素前駆体微粒子としたのち、 $1.3\times 10^{-5}\text{ kPa}$ の減圧下 1200°C で1時間炭素化し、炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の特性を後記表1に示す。

【0067】(比較例1)炭素化における減圧下での圧力を 40 kPa とする以外は実施例1と同様にして炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の特性を後記表1に示す。

【0068】(比較例2)実施例1記載の炭素前駆体微粒子を焼成炉内に配置し、窒素ガスで炉内を置換したのち、炉内への窒素の導入を停止し、炭素前駆体微粒子からの発生ガス雰囲気下(10^2 kPa) 1100°C で1時間炭素化し、炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の特性を後記表1に示す。

【0069】(比較例3)実施例1記載の石油ピッチを、窒素ガス雰囲気中(10^2 kPa) 600°C で1時間予備炭素化したのち、粉碎し、平均粒子径が約 $20\mu\text{m}$ の炭素前駆体微粒子とした。

【0070】次に、この炭素前駆体微粒子を $1.3\times 10^{-5}\text{ kPa}$ の減圧下 1200°C で1時間炭素化し、炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の特性を後記表1に示す。

【0071】(比較例4)炭素化における炭素化温度を 800°C とする以外は実施例1と同様にして、炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の特性を後記表1に、また ^1H -NMRチャートを図2に示す。

【0072】(比較例5)実施例1と同様にして得た炭素質材料を、さらにアルゴンガス雰囲気下(10^2 kPa) 2400°C で1時間処理して、炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の特性を後記表1に示す。

【0073】(比較例6)炭素化における焼成温度を 1400°C とし、炭素化をアルゴン気流中(10^2 kPa)で行う以外は実施例5と同様にして炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の特性を表1に示す。

【0074】(比較例7)フルフリルアルコール100gに、85%磷酸0.5gと、水10.0gを加え、 90°C で5時間反応させたのち、1NのNaOH水溶液を徐々に加えpHを約5に調整し、 2.7 kPa の減圧下

70℃の条件で、残留水および未反応アルコールを留去し、フルフリルアルコール初期縮合物を得た。得られた縮合物はさらに150℃で16時間硬化させフラン樹脂とした。

【0075】つぎに、得られたフラン樹脂を粗粉碎したのち、窒素気流下(10² kPa)500℃で1時間予備炭素化した。これを平均粒子径が約20μmに粉碎した後、窒素気流下1100℃で1時間炭素化し炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の特性を後記表1に示す。

【0076】(比較例8) オルトクレゾール108gに、パラホルムアルデヒド32g、エチルセロソルブ242gおよび硫酸10gを添加し115℃で3時間反応させたのち、炭酸水素ナトリウム17gおよび水30gを加え反応液を中和した。得られた反応溶液は高速で攪拌した2リットルの水中に投入しノボラック樹脂を得た。つぎに、ノボラック樹脂17.3gとヘキサミン2.0gを120℃で混練し、窒素ガス雰囲気中250℃で2時間加熱し硬化樹脂とした。得られた硬化樹脂を粗粉碎したのち、600℃で窒素雰囲気下(10² kPa)1時間予備炭素化し、さらにアルゴンガス雰囲気下(10² kPa)1900℃で1時間熱処理して炭素質材料を得た。得られた炭素質材料を、さらに粉碎し、平均粒子径15μmに調整した。得られた炭素質材料の特性を後記表1に示す。

【0077】(比較例9) マダガスカル産鱗片状天然黒鉛(日本黒鉛商事(株)CP)を用いて評価した。この黒鉛は、固定炭素分が97%、灰分が2%、揮発分が1%、平均粒径7μmである。黒鉛の特性を後記表1に、また⁷Li-NMRチャート(TOSS法によりサイドバンドの消去を行っている)を図3に示す。

【0078】実施例及び比較例で得られた各炭素質材料を用いて、以下のようにして非水溶媒系二次電池を作成し、その特性を評価した。

【0079】本発明の炭素質材料は非水溶媒二次電池の負極として用いるのに適しているが、本発明の効果である電池活物質のドープ容量、脱ドープ容量及び脱ドープされずに炭素質材料中に残存する量(不可逆容量)を、対極の性能のバラツキに影響されることなく精度良く評価するために、特性の安定した大過剰のリチウム金属を対極(負極)とし、上記で得られた炭素質材料を正極とするリチウム二次電池を構成し、その特性を評価した。

【0080】すなわち正極(炭素質材料電極)は以下のようにして製造した。上記のようにして製造した微粒子状炭素質材料90重量部、ポリフッ化ビニリデン10重量部に、N-メチル-2-ピロリドンを加えてペースト状とし、銅箔上に均一に塗布し、乾燥した後、銅箔より剥離させ直径21mmの円板状に打ち抜く。これを直径

21mmのステンレススチール網円板にプレスにより加圧して圧着し正極とした。なお正極中の炭素材料の量は約40mgになるように調整した。

【0081】負極には、厚さ1mmの金属リチウム薄板を直径21mmの円板状に打ち抜いたものを使用した。

【0082】このようにして製造した正極及び負極を用い、電解液としてはプロピレンカーボネートとジメトキシエタンを容量比で1:1で混合した混合溶媒に1モル/リットルの割合でLiClO₄を加えたものを使用し、ポリプロピレン製微細孔膜をセパレータとして非水溶媒系リチウム二次電池を構成した。

【0083】このような構成のリチウム二次電池において、炭素質材料にリチウムのドーピング、脱ドーピングを行い、そのときの容量を求めた。ドーピングは、0.5mA/cm²の電流密度で1時間通電したのち2時間休止する操作を繰り返し、端子間の平衡電位が5mVに達するまで行った。このときの電気量を使用した炭素質材料の重量で除した値をドープ容量と定義し、mAh/gの単位で表わした。次に同様に逆方向に電流を流し炭素質材料にドープされたリチウムを脱ドープした。脱ドープは、0.5mA/cm²の電流密度で1時間通電したのち2時間休止する操作を繰り返し、端子電圧1.5Vをカットオフ電圧とした。このとき流れた電気量を使用した炭素質材料の重量で除した値を脱ドープ容量と定義し、mAh/gの単位で表わした。次いでドープ容量と脱ドープ容量との差として不可逆容量を求めた。脱ドープ容量をドープ容量で除した値に100を乗じて、放電効率(%)を求めた。これは活物質がどれだけ有効に使用されたかを示す値である。

【0084】以上のようにして求めた各炭素質材料を正極としたリチウム二次電池の電池特性を表2に示す。

【0085】表2より、本発明の実施例で得られた炭素質材料を使用した二次電池は、比較例1~3及び比較例5~7によって得た炭素材を使用した二次電池と比較し、ドープ、脱ドープ容量がともに大きいことが分かる。比較例4により得られた炭素質材料を利用した二次電池では、不可逆容量が大きくリチウムが無駄に消費されるため、対極に多くのリチウムを持たなければならなくなり不利であることが分かる。

【0086】比較例9の天然黒鉛を使用した二次電池では、電解液の分解などにより、黒鉛にリチウムをドープする事が出来なかった。電解液に炭酸エチレン系のものを使用すれば、黒鉛を用いた二次電池を作動させることが可能であることが知られているが、低温度での電池特性に問題があり、リチウム二次電池用炭素材料として望ましくない。

【0087】

【表1】

表1 各種炭素材料の基礎物性値

	原料	炭素化温度 (°C)	圧力 (kPa)	H/C	ナイト シフト (ppm)
実施例1	石油系ピッチ	1200	1.3×10^{-5}	0.04	115
実施例2	石油系ピッチ	1200	4	0.04	93
実施例3	石油系ピッチ	1100	1.3×10^{-5}	0.05	99
実施例4	石油系ピッチ	1200	1.3×10^{-5}	0.05	103
実施例5	椰子殻炭	1200	1.3×10^{-5}	0.06	105
比較例1	石油系ピッチ	1200	40	0.04	62
比較例2	石油系ピッチ	1100	10^5	0.05	52
比較例3	石油系ピッチ	1200	1.3×10^{-5}	0.02	30
比較例4	石油系ピッチ	800	1.3×10^{-5}	0.12	10
比較例5	石油系ピッチ	2400	10^5	0.01	26
比較例6	椰子殻炭	1400	10^5	0.03	30
比較例7	フラン樹脂	1100	10^5	0.05	75
比較例8	フェノール 樹脂	1900	10^5	0.04	28
比較例9	天然黒鉛	-	-	-	44

【0088】

* * 【表2】

表2 各種炭素質材料の電池性能

	原料	ドープ容量 (mAh/g)	脱ドープ 容量 (mAh/g)	不可逆容量 (mAh/g)	放電効率 (%)
実施例1	石油系ピッチ	605	499	106	82.5
実施例2	石油系ピッチ	530	425	105	80.2
実施例3	石油系ピッチ	646	515	131	79.7
実施例4	石油系ピッチ	617	495	122	80.2
実施例5	椰子殻チャー	649	525	124	80.9
比較例1	石油系ピッチ	410	320	90	78
比較例2	石油系ピッチ	365	272	93	74.5
比較例3	石油系ピッチ	336	278	58	82.7
比較例4	石油系ピッチ	951	546	405	57.4
比較例5	石油系ピッチ	218	184	34	84.4
比較例6	椰子殻チャー	261	194	67	74.3
比較例7	フラン樹脂	445	321	124	72.1
比較例8	フェノール 樹脂	247	167	80	67.6
比較例9	天然黒鉛	-	-	-	-

【0089】

【発明の効果】本発明の炭素質材料は、層間以外にもリチウムを吸蔵できる構造を有するもので、高いドープ、脱ドープ容量を示すとともに、ドープ容量と脱ドープ容量の差として求められる不可逆容量が小さい。

【0090】従って、本発明の炭素質材料は、高エネルギー密度の非水溶媒系二次電池の電極用炭素質材料として優れた特性を有するものである。

【図面の簡単な説明】

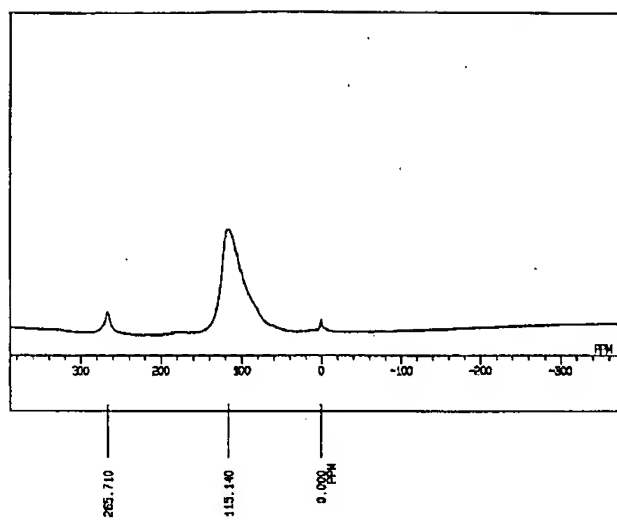
【図1】本発明の実施例1で得られる炭素質材料に、リ

チウムを600mAh/g（炭素質材料）相当ドープしたものの ^7Li -NMRスペクトルである。

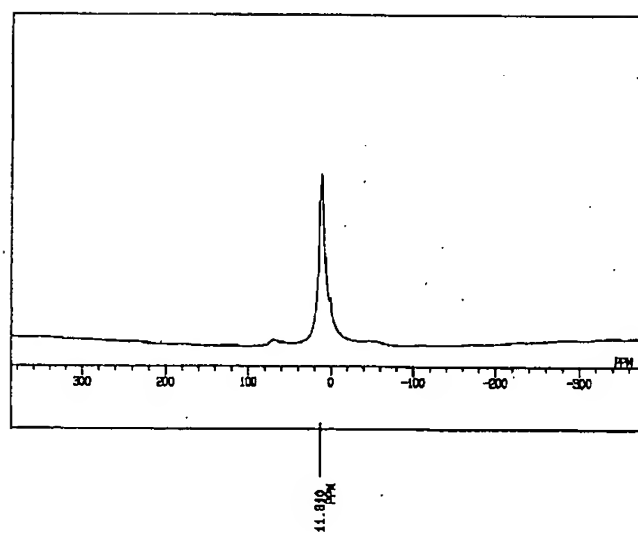
【図2】比較例4で得られる炭素質材料に、リチウムを600mAh/g（炭素質材料）相当ドープしたものの ^7Li -NMRスペクトルである。

【図3】比較例9の天然黒鉛に、リチウムを600mAh/g（炭素質材料）相当ドープしたものの ^7Li -NMRスペクトルである。なお、本図においてはTOSS法によりサイドバンドの消去を行っている。

【図1】



【図2】



【図3】

